

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333266

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7 Z	7215-5D		
	G	7215-5D		
	5 1 1	7215-5D		
	5 3 8 L	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-119822	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成5年(1993)5月21日	(72)発明者	影山 喜之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	井手 由紀雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体及び製造方法

(57)【要約】

【目的】 反射率、コントラストの飛躍的向上を達成し、コンパクトディスクと互換性のある光情報記録媒体を提供すること。

【構成】 レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有し、記録層がA g, I n, S b, T eを含む4元系の相変化形記録材料を主成分として含有し、記録層と反射放熱層の間の保護層の屈折率が1.7から2.4であり、膜厚が1500Å以上3000Å以下である光情報記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有し、記録層がAg, In, Sb, Teを含む4元素の相変化形記録材料を主成分として含有し、記録層と反射放熱層の間の保護層の屈折率が1.7から2.4であり、膜厚が1500Å以上3000Å以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 基板のグルーブ幅が0.5μmから0.7μmであり、グルーブ深さが200Åから800Åであることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 基板上に順次下部保護層、記録層、上記保護層及び反射放熱層を形成する請求項1記載の光情報記録媒体の製造方法において、記録層がAg, In, Sb, Teを含む4元素の相変化形記録材料を主成分として含有し、保護層の材料の主成分が立方晶の窒化ホウ素、窒化硅素又は窒化アルミニウムのいずれかであり、かつ該保護層が直流スパッタリングにより形成することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は情報記録媒体、特に相変化形情報記録媒体に関するものであって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換えが可能である光情報記録媒体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。特に同一の光学系を用いることができるという利点から、書換えのできるコンパクトディスク(CD)への応用が期待されている。

【0003】 相変化形記録材料の代表的な例として、USP3530441に開示されているように、Ge-Te, Ge-Te-Sn, Ge-Te-S, Ge-Se-S, Ge-Se-Sb, Ge-As-Se, In-Te, Se-Te, Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料が挙げられる。また安全性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te系にAu(特開昭61-219692)、SnおよびAu(特開昭61-270190)、Pd(特開昭62-19490)などを転化した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sb, Ge-Te-Sbの組成比

を特定した材料(特開昭62-73438、特開昭63-228433)の提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが元来書換え可能光ディスクとして設計されており、相変化形書換え可能コンパクトディスクとして要求される諸特性のほとんどを満足できていないのが現状である。特に反射率、コントラスト、記録感度が解決すべき最重要課題となっている。これらの事情から反射率、コントラストが高く、高感度の記録、消去に適する記録材料の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来技術に比較して反射率、コントラストの飛躍的向上を達成し、コンパクトディスクと互換性のある情報記録媒体を提供するものである。

【0005】 本発明の目的は以上のような事情に対するものであり、反射率、コントラストが高く、低パワーで記録-消去の繰り返し可能な書換え可能コンパクトディスクを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは改善に鋭意研究を重ねた結果、前述目的に合致する記録材料を見出した。即ち、本発明は(1)レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体において、基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有し、記録層がAg, In, Sb, Teを含む4元素の相変化形記録材料を主成分として含有し、記録層と反射放熱層の間の保護層の屈折率が1.7から2.4であり、膜厚が1500Å以上3000Å以下である光情報記録媒体、(2)基板のグルーブ幅が0.5μmから0.7μmであり、グルーブ深さが200Åから800Åである(1)記載の光情報記録媒体、(3)基板上に順次下部保護層、記録層、上記保護層及び反射放熱層を形成する請求項1記載の光情報記録媒体の製造方法において、記録層がAg, In, Sb, Teを含む4元素の相変化形記録材料を主成分として含有し、保護層の材料の主成分が立方晶の窒化ホウ素、窒化硅素又は窒化アルミニウムのいずれかであり、かつ該保護層が直流スパッタリングにより形成する(1)記載の光情報記録媒体の製造方法、に関するものである。

【0007】 以下本発明を添付図面に基づき説明する。

図1は本発明の構成例を示すものである。基板1上に下部耐熱性保護層2、記録層3、上記耐熱性保護層4、反射放熱層5が設けられている。本発明において、記録層の組成は記録膜を蛍光X線により測定して得られる値を用いたが、そのほかにもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光等の分析法が考えられる。

【0008】 記録層中に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折が適している。また結晶状態の観測は電子線回折等が適している。すなわち結晶状態の判定と

して、電子線回折像でスポット状乃至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン乃至ハローパターンが観測される場合には非結晶状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて求めることができる。

【0009】本発明を更に詳細に説明すると、本発明にかかわる記録層は構成元素として少なくとも、Ag, In, Sb, Teを含むものである。これらに加え酸素を含むこともできる。記録層は製膜時にアモルファスであることが多いが、媒体形成後、光照射、熱処理などにより初期化する。図2は電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折の結果をもとに、最適な記録層の安定状態（未記録部）の様子を模式的に示した図である。結晶相AgSbTe₂（図中1）とアモルファス相In-Sb（図中2）が混相状態で存在し、AgSbTe₂は結晶子径1000Å以下の微結晶状態にある。また結晶相AgSbTe₂とアモルファス相In-Sbが複雑に絡み合った構造をとる場合もある。

【0010】アモルファス相は一般に等方性の高い構造を持つといわれている。一方、AgSbTe₂も等方的な結晶構造である立方晶構造をもつため、たとえばレーザー光により高温から急冷されアモルファス相となる際（記録→準安定状態への転移）には高速で均一な相変化がおり、物理的、化学的にばらつきの少ないアモルファス相となる。このアモルファス相の微細な構造は解析が困難であり、詳細は不明であるが、例えばアモルファス相AgSbTe₂とアモルファス相In-Sbの組合せ、または全く別の単一アモルファス相等になっていると考えられる。

【0011】また、逆にこのような均一性の高いアモルファス相から等方的な結晶構造への転移において（消去→安定状態への転移）は結晶化も均一に起こり、したがって消去比は非常に高いものとなる。また、1000Å程度の微粒子ではサイズ効果による融点降下が起こるため、比較的低い温度で相転移を起こすことができる。即ち、記録媒体としては記録感度が向上する。言い換えると、結晶子の大きさが1000Å以上になると記録感度の悪化、消去比の低下の原因となる。さらに好ましい結晶子径は50Åから500Åの範囲である。50Å以下では反射率が低下し十分なC/Nが得られない。一方結晶子径が500Å以上になると徐々に消去比の低下が起こる。このような高消去比の原因はAgSbTe₂の周りをアモルファスのIn-Sbが取り囲んでいることがAgSbTe₂の結晶子同志が接して粗大結晶粒を形成することを防ぐ役割をすると考えられる。さらにアモルファストマトリクス中の隣り合うAgSbTe₂結晶粒が同じ方位を向いた領域が1000Åから10000Åの範囲で存在することが望ましい。この範囲では十分なC/Nと消去比、繰り返し特性が得られる。この領域が1000Å以下あるいは10000Å以上では繰り返

特性が低下する。

【0012】このような構造を取りうる組成は次のように表わすことができる。Ag_αIn_βTe_γSb_δとした時、5 ≤ α ≤ 17, 6 ≤ β ≤ 18, 13 ≤ γ ≤ 36, 33 ≤ δ ≤ 77 (α + β + γ + δ = 100) が最適組成範囲である。このような混相状態はAgInTe₂とSbとを原材料で用いることにより作成することができる。製膜時の記録膜は、原材料の化学構造を反映しAgInTe₂とSbのアモルファス相になっていると考えられる。これは結晶化転移点（190～220℃）付近の温度で熱処理を施すことによりAgInTe₂とSbの結晶相が得られることで確認できる。このような記録膜を適当なパワーのレーザー光、または熱等により初期化することにより、はじめて微結晶AgSbTe₂とアモルファスIn-Sbの均一な混相を作成することができる。

【0013】本発明の記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。気相成長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。特に生産性の点でスパッタリング法が優れている。記録層の膜厚としては100～1000Å、好適には100～500Åとするのがよい。100Åより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割をはたさなくなる。また1000Åより厚いと高速で均一な相変化がおりにくくなる。

【0014】スパッタリング用ターゲットとしては、AgInTe₂ターゲットにSbのチップを乗せたものの、あるいは埋め込んだもの、SbターゲットにAgInTe₂チップを乗せたもの、あるいは埋め込んだもの、またはAgInTe₂とSbの混合物、はり合わせなど様々な形態が考えられ、そのいずれの方法で作成してもよい。また、Ag, In, Sb, Te単体あるいはそれらの化合物の混合物からAgInTe₂とSbを主に含むターゲットを作成してもよい。4元素の組成比、チップの大きさや数、AgInTe₂とSbの混合比、面積比などはスパッタリング装置、条件等に応じ、適宜決定することができる。その際ターゲットの組成によってはAg, In, Sb, Te単体あるいはそれらの2元化合物が混在することもあるが、記録膜の性能に大きな影響を与えるものではない。なおAgInTe₂は必ずしも化学量論組成を意味するものではない。

【0015】下部耐熱性保護層の材料としては、SiO, SiO₂, ZnO, SnO₂, Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, MgO, ZrO₂などの金属酸化物、Si₃N₄, AlN, TiN, BN, ZrNなどの窒化物、ZnS, In₂S₃, TaS₄などの硫化物、SiC, TaC, B₄C, WC, TiC, ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられ

る。

【0016】一方上部耐熱保護層としては主成分が立方晶の窒化ホウ素、窒化珪素又は窒化アルミニウムである材料が優れている。これらの材料は熱伝導率が 1 W/cmK 以上と大きく、上部保護層として適している。通常、ミクロンメートルオーダー以下の薄膜、特に耐熱保護層に使用しているような絶縁体薄膜そのものの熱伝導率測定は極めて困難である。そこで本発明で記載する熱伝導率は同じ物質のバルク状態を測定対象とし、縦方向直接法あるいはレーザーフラッシュ法を用いて測定した値である。これらの材料の屈折率は組成比によって制御することができるが、コンパクトディスクと完全互換となる高反射率のディスクを得るためには屈折率を1.7から2.4とすることが適している。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。但し耐熱保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要である。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0017】下部耐熱性保護層の膜厚としては $500\sim 5000\text{ \AA}$ 、好適には $1000\sim 3000\text{ \AA}$ とするのがよい。 500 \AA よりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をはたさなくなり、逆に 5000 \AA よりも厚くなると界面剥離やクラックを生じやすくなる。上部保護層の膜厚としては $1000\sim 5000\text{ \AA}$ 、好適には $1500\sim 3000\text{ \AA}$ とするのがよい。上記の記録層と上部保護層の組み合わせによりこの膜厚でディスクの反射率を高反射率にすることができ、コントラストも大きくすることができる。

【0018】このような耐熱性保護層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。特に上部保護層の製膜方法としては直流スパッタリング法が好ましい。直流スパッタリング法を用いることにより他の製法に比べディスクの機械特性を向上させることができる。

【0019】反射放熱層としてはAu、Agなどの熱伝導率の大きい金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。過剰な熱を放出し記録媒体自身への熱負担を軽減するために熱伝導率の大きい金属材料層を設けるほうが望ましい。このような反射放熱層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

【0020】基板の材料は通常ガラス、セラミクス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素

系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板の形状としてはグルーブ記録の場合、グルーブ幅が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 、グルーブ深さが 200 \AA から 800 \AA 、好適には $400\text{ \AA}\sim 600\text{ \AA}$ が好ましい。上記の記録層、上部保護層を用いた場合、このグルーブ形状にすることで、さらに反射率を向上させることができる。

【0021】記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。レーザー光の照射により情報の記録、消去、再生を行う書き換え可能な光情報記録媒体の記録方式において、記録時に記録マーク長に対応して照射するレーザーパルスを分割するマルチパルス記録法が上記ディスク構成に適している。この光情報記録媒体は一定の線速あるいは回転数で回転させて記録、消去、再生を行うが、特に上記構成ディスクにおいては 1.2 m/s から 5.6 m/s の線速範囲で使用するにより優れたディスク特性を得ることができる。前記マルチパルス記録における分割パルスのデューティを線速により変えることでより優れた特性を得ることができる。即ち線速の大きい 5.6 m/s ではデューティを大きくし、線速の小さい 1.2 m/s ではデューティを小さくする。こうすることにより各線速での記録層の冷却速度を制御し適正なマーク長を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但しこれらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

実施例1

$120\text{ mm}\phi$ ウオブルグルーブ(ATIP)付きポリカーボネートディスク基板(グルーブ幅 $=0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、グルーブ深さ $=600\text{ \AA}$)上に下部耐熱保護層としてZnS・SiO₂を 2000 \AA 、Ag-In-Sb-Te記録層を 200 \AA 、上部耐熱保護層としてAlN($n=2.0$)を 1000 \AA から 3000 \AA まで変化させ、反射放熱層としてAgを 700 \AA 、順次スパッタ法により積層、設置した。記録層ターゲットはAgInTe₂とSbからなるものを用いた。上部保護層の製膜はAr、N₂雰囲気での反応性RFスパッタリングにより行った。記録層の組成はAg_αIn_βTe_γSb_δとした時、 $\alpha=12$ 、 $\beta=13$ 、 $\gamma=26$ 、 $\delta=49$ である。初期化は半導体レーザー波長 830 nm により行った。線速度 1.2 m/s 、周波数 720 kHz 、分割パルス幅 116 ns 、50%デューティ比で記録し、周波数 200 kHz 、分割パルス幅 116 ns 、50%デューティ比でオーバーライトを行ったときの周波数 200 kHz の信号の反射率とコントラストを測定し、記録媒体と

しての判定を行った。

【0023】オーバーライト後の消去部あるいは未記録部の記録層をTEM観察した結果、電子線回折パターンの解析より、こうして得られた記録層中にはAgSbTe₂微結晶相が存在することがわかった。図3に反射率とコントラストのAlN層膜厚依存性を示す。図3からわかるようにAlN層の膜厚が1500Å以上3000Å以下の領域で反射率とコントラストが共に大きくなる。

【0024】実施例2

以下に示す上部保護層以外については実施例1と同様にしてディスクを作製した。

上部保護層材料：AlN、Si₃N₄、C-BN、SiO₂、ZnS・SiO₂

上部保護層膜厚：2000Å

上部保護層成膜方法：Si₃N₄：Ar、N₂雰囲気での反応性RFスパッタリング

C-BN：Ar、N₂雰囲気での反応性RFスパッタリング

SiO₂：Ar雰囲気でのRFスパッタリング

ZnS・SiO₂：Ar雰囲気でのRFスパッタリング

上部保護層の膜厚は2000Åとした。表1に200kHz信号のC/N、消去比特性を示す。

【0025】

10

*【表1】

保護層	C/N	消去比
AlN	52	-38
Si ₃ N ₄	49	-35
c-BN	54	-40
SiO ₂	38	-25
ZnS・SiO ₂	42	-22

【0026】AlN、Si₃N₄、c-BNを上部保護層に用いたディスクで特に満足な特性が得られている。

実施例3

反射放熱層としてAg、Au、Al、Al-Ti（膜厚は700Å）を用い、上部保護層としてAlN（膜厚2000Å）を用い、他の層については実施例1と同様にしてディスクを作製した。上部保護層の膜厚は2000Å、反射放熱層の膜厚は700Åである。表2にC/N、消去比特性を示す。

【0027】

【表2】

*

反射放熱層	初期C/N	初期消去比	10 ⁵ 回後C/N	10 ⁵ 回後消去比
Ag	52	-38	51	-39
Au	53	-37	52	-38
Al	50	-33	46	-30
Au-Ti	45	-25	40	-15

【0028】反射放熱層をAgあるいはAuとすることにより繰り返し特性を向上させることができることがわかる。

実施例4

実施例1と同様にして上部保護層の膜厚は2000ÅとしてAlNを用いてディスクを作製した。Agの膜厚は600Åとした。線速を1.2m/sから5.6m/sまで変えてディスク特性を評価した。その際マルチパルスのデューティを一定（50%）にした場合と、低線速側でデューティを減少させた場合（1.2m/s時に35%、2.4m/s時に40%、3.6m/s時に45%）との比較を行った。図4にその結果を示す。

【0029】図4から明らかなように高線速側でデューティを増加させることにより同一ディスクで1.2m/sから4.8m/sの線速に対応することができる。反射率、コントラストの飛躍的向上を達成する情報記録媒

体及びその製造方法が得られた。これによりCD完全互換メディアを得ることができた。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば反射率、コントラストが飛躍的に向上した光情報記録媒体を得ることができ、これによりCD完全互換メディアを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

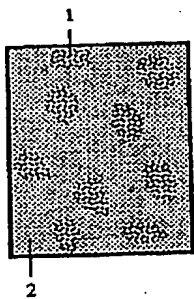
【図1】本発明の層構成説明図、

【図2】本発明において記録層の安定状態（未記録部）の様子を模式的に示した図、

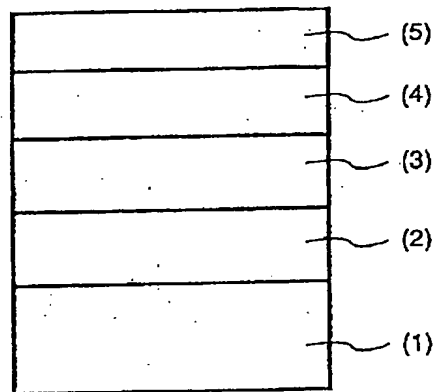
【図3】本発明の光情報記録媒体（実施例1）の反射率とコントラストのAlN層膜厚依存性を示す図、

【図4】本発明の光情報記録媒体（実施例4）の11TC/N（dB）と線速との関係を示す図。

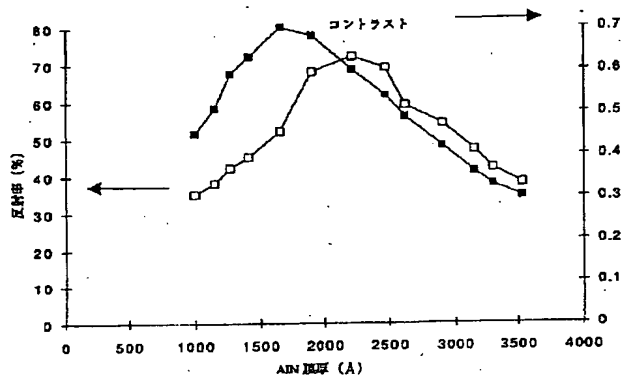
【図1】



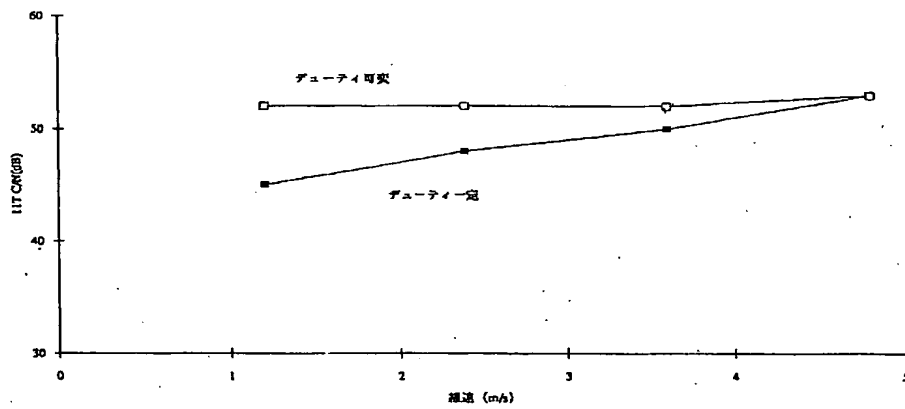
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/26	5 3 1	7215-5D		

(72) 発明者 野々山 治
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72) 発明者 高橋 正悦
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72) 発明者 出口 浩司
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72) 発明者 山田 勝幸
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72) 発明者 岩崎 博子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-333266

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.	G11B 7/24
	G11B 7/24
	G11B 7/24
	B41M 5/26
	G11B 7/26

(21)Application number : 05-119822

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1993

(72)Inventor : KAGEYAMA YOSHIYUKI
IDE YUKIO
HARIGAI MASATO
NONOYAMA OSAMU
TAKAHASHI MASAYOSHI
DEGUCHI KOJI
YAMADA KATSUYUKI
IWASAKI HIROKO

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To attain remarkable increase of reflectance and contrast and to obtain an optical information recording medium interchangeable with a compact disk.

CONSTITUTION: This optical information recording medium performing recording, erasure and reproduction of information by irradiation with laser light and capable of rewriting has a recording layer, a protective layer and a heat radiating reflecting layer on the substrate. The recording layer is based on a four- elements series phase change type recording material contg. Ag, In, Sb and Te. The protective layer between the recording layer and the heat radiating reflecting layer has 1.7-2.4 refractive index and 1,500-3,000Å thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3234350

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]